Über die Sulfonsäuren von 1-Arylpyridiniumsalzen und ihre Umwandlungsprodukte

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Guglielmo Restelli
aus Mailand

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Oktober 1940
Tag der Promotion: 15. November 1940

Buchdruckerei Christian Speth, Berlin C 2, Neue Schönhauser Str. 11, Ruf: 41 58 41

N 60

Referenten:

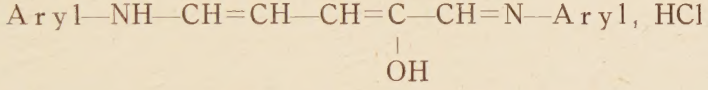
Prof. Dr. P. Baumgarten

Prof. Dr. H. Leuchs

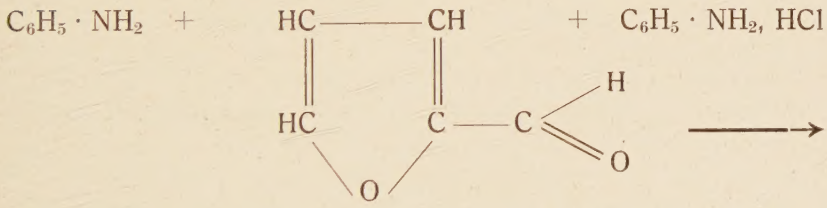
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

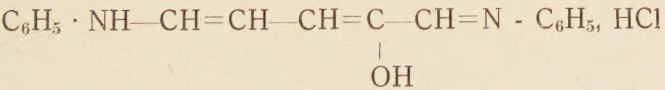
Allgemeiner Teil

Aus Furfurol und Salzen von Arylaminen entstehen, wie erstmalig Stenhouse (1) und später Schiff (2) fanden, schön kristallisierte Verbindungen, die von Zincke und Mühlhausen (3) als Diarylimine des Oxyglutaconaldehyds bzw. dessen Enolform erkannt wurden. Leitet man sie von der Enolform des Oxyglutaconaldehyds ab, so kann man ihnen folgende Formel zuschreiben:

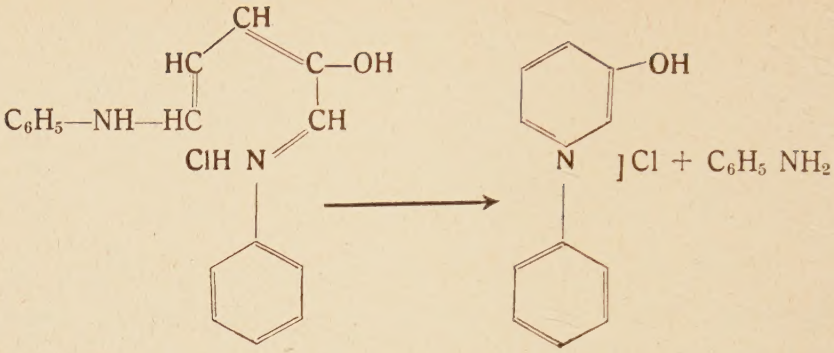


Ihre Bildung verläuft bei Verwendung von Anilin nach dem Schema:





Viele dieser Arylamine, wie z. B. das Oxyglutaconaldehyddianil, spalten nun beim Erhitzen in saurer wässeriger oder alkoholischer Lösung 1 Mol Arylamin (Anilin) ab, wobei das restliche Molekül unter Ringschluß in ein Salz des N-Aryl-β-oxy-pyridiniums (N-Phenyl-β-oxy-pyridiniums) übergeht:



Es sollte nun versucht werden, bei diesen verhältnismäßig leicht zugänglichen Pyridinderivaten den Phenylrest abzuspalten, um auf diese Weise zum β-Oxypyridin zu gelangen.

Bekanntlich reagiert das von Zincke (4) aus Pyridin und 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol dargestellte Dinitrophenyl-pyridinium-chlorid $[C_6H_3\ (NO_2)_2—\overset{+}{N}\cdot C_5H_5]\ Cl^-$ mit hydrolysierenden Mitteln leicht so, daß der Phenylkern als Dinitrophenol abgespalten wird und freies Pyridin entsteht. Die Spaltung verläuft nach dem Schema:

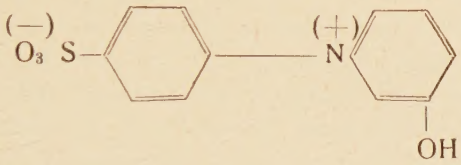
$$[C_6H_3\ (NO_2)_2—\overset{+}{N}\cdot C_5H_5]\ \overset{-}{Cl} + H_2O \rightarrow C_6H_5\ (NO_2)_2\ OH + C_5H_5N + HCl$$

Das N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid in derselben Weise aufzuspalten, gelang nicht. Da nun aber das Dinitrophenyl- = pyridinium-chlorid sich leicht aufspalten läßt, so sollte man annehmen, daß ein im Phenylkern nitriertes N-Phenyl-β-oxy- = pyridiniumsalz wegen der Belastung des Phenylrestes mit einer oder mehreren Nitrogruppen entsprechend reagiert.

Um das zu überprüfen, wurde zunächst versucht, das aus dem salpetersauren Oxyglutaconaldehyd-dianil durch Kochen seiner sauren alkoholischen Lösung erhaltene N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-nitrat durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt oder durch Behandeln mit verschieden starker Salpetersäure zu nitrieren. Doch blieben alle in dieser Richtung unternommenen Versuche ergebnislos. Auch die Einwirkung von in Eisessig gelöster Salpetersäure führte nicht zum Ziel.

Da die Nitrierung nicht gelang, so sollten andere Reste eingeführt werden, in der Hoffnung den so belasteten Phenylkern hydrolytisch abspalten zu können. Als ein leicht in das Phenyl eintretender Substituent erwies sich die Sulfonsäuregruppe. Mit rauchender Schwefelsäure mit einem SO_3-Gehalt von 50 % ließ sich die Sulfonierung ohne weiteres durchführen, während die gewöhnliche konz. Säure ohne Einwirkung blieb.

Der so erhaltenen Verbindung muß man auf Grund ihrer analytisch ermittelten Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften (hoher Zersetzungspunkt) eine betainartige Struktur zuschreiben:



(I)

Die hier angenommene p-Stellung der Sulfonsäuregruppe konnte in folgender Weise nachgewiesen werden. Nach Untersuchungen von Vorländer (5) lenkt im Phenylkern der Rest des quartären Ammoniumsalzes bei der Bromierung und Nitrierung das Brom-Atom bzw. die Nitrogruppe in die m-Stellung. Es wäre daher denkbar, daß also bei der Sulfonierung von N-Phenyl-β-oxy-pyridiniumsalz die Sulfonsäuregruppe in die m-Stellung ginge.

In einem solchen Falle müßte aber ein p-Tolyl-β-oxy-pyridiniumsalz sulfonierbar sein. Dies ist aber nicht der Fall. Wohl tritt Sulfonierung beim m-Tolyl-β-oxy-pyridiniumsalz ein.

Die Prüfung eines o-Tolyl-derivates auf Sulfonierbarkeit scheiterte wegen der Undurchführbarkeit eines Ringschlusses beim Oxyglutaconaldehyd-di-o-tolylimin. Aus diesen Versuchen darf man schließen, daß die Sulfonsäuregruppe im Sulfonsäurebetain die p-Stellung einnimmt.

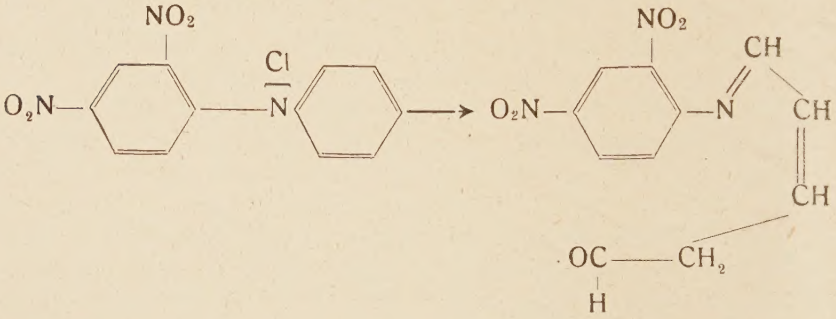
Es wurde nun versucht, das Sulfonsäurebetain des N-Phenyl-β-oxy-pyridiniums in gleicher Weise wie das Dinitrophenyl-

pyridiniumchlorid hydrolytisch zu spalten, wobei hier p-Phenolsulfonsäure und β-Oxy-pyridin, der Reaktionsgleichung:

$$O_3S\text{-}C_6H_4\text{-}N\ C_5H_4\text{-}OH + H_2O = HO_3S\text{-}C_6H_5\text{-}OH + NC_5H_4\text{-}OH$$

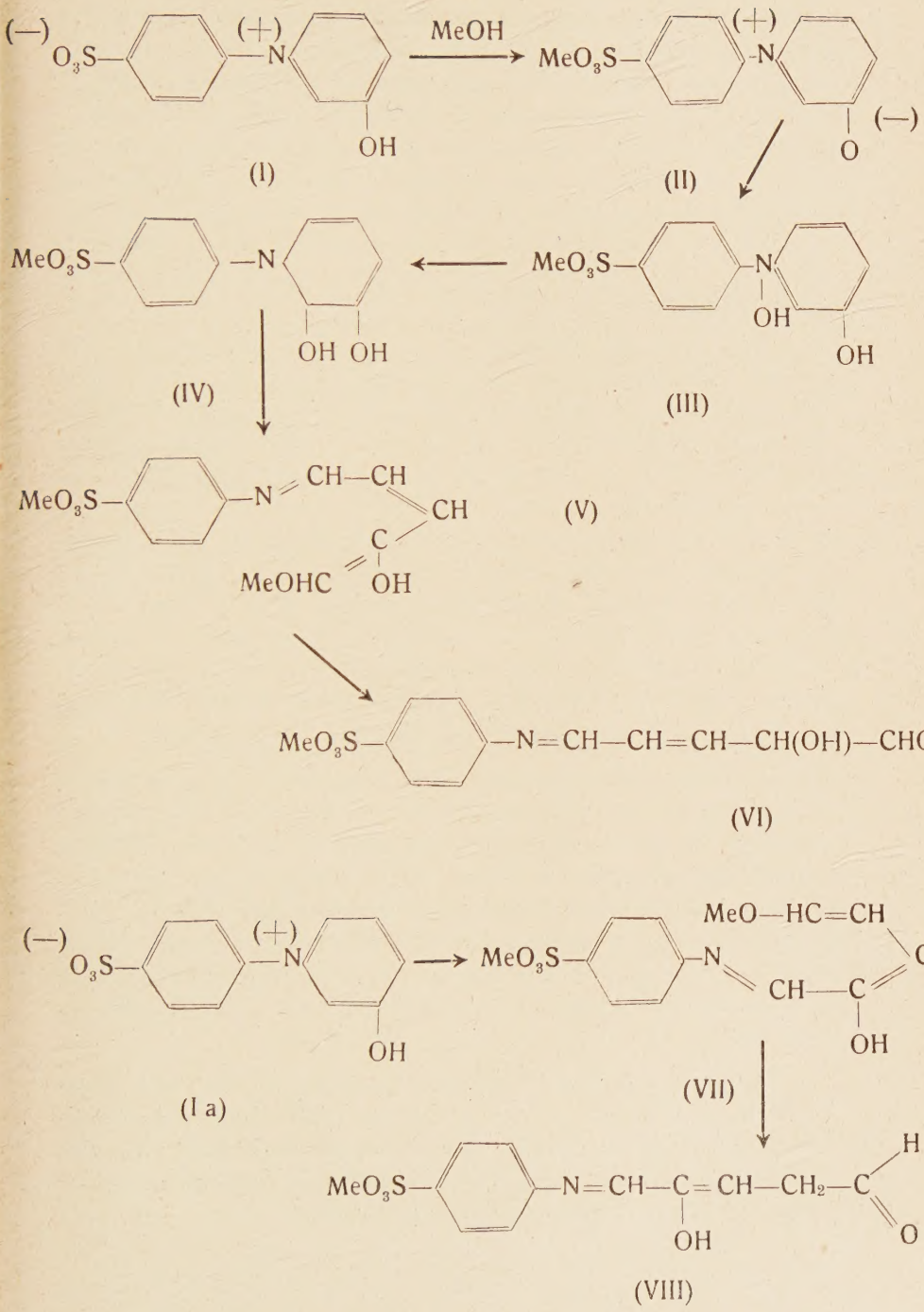
entsprechend, entstehen müßten.

Doch hatte in diesem Falle die Behandlung mit hydrolysierenden Mitteln nicht das gewünschte Ergebnis. Weder Erhitzen mit Wasser, selbst im Bombenrohr auf 125° bzw. 180°, noch Erhitzen mit Ammoniumacetat-Lösung, auch hier im Bombenrohr bei verschiedenen Temperaturen, ergaben die gesuchten Hydrolysenprodukte. Entweder blieb die Substanz unverändert, oder es trat weitgehende Zersetzung ein. Auch Erhitzen mit 25 %igem Ammoniakwasser blieb erfolglos, ebenso wie der Versuch einer hydrierenden Spaltung mit Zink und Salzsäure. Dagegen gelang es, durch Behandlung mit 40 %iger Alkalilauge in der Wärme eine hydrolytische Aufspaltung des Pyridinringes zu bewirken. In diesem Falle verhält sich das Sulfonsäure-betain wie das Dinitrophenylpyridiniumchlorid, welches nach:



aufgespalten wird.

Bei der Behandlung des Sulfonsäure-betains mit Lauge bildet sich zunächst ein Alkalisalz der p-Sulfonsäure des N-Phenyl-β-oxy-pyridiniums, das auf Grund seiner Eigenschaften die Konstitution eines Enol-Betains (II) haben muß:


(—) O3S— (+) N OH
MeOH
MeO3S— (+) N O (—)
(I)
(II)
MeO3S— N OH OH
MeO3S— N OH OH
(IV)
(III)
MeO3S— N CH—CH CH C MeOHC OH
(V)
MeO3S— N=CH—CH=CH—CH(OH)—CHO
(VI)
(—) O3S— (+) N OH
MeO3S— N MeO—HC=CH CH CH—C OH
(I a)
(VII)
MeO3S— N=CH—C=CH—CH2—C H O OH
(VIII)

Das Natriumsalz kristallisiert zwar mit einem Mol. Wasser, aber dieses Wasser kann nicht in einem Oxypyridinium-hydroxyd (III) gebunden sein, da die freie Verbindung in wässeriger Lösung neutral reagiert; das gebundene Wasser muß daher als Kristallwasser angenommen werden. Erst bei Einwirkung stärkerer Lauge wird das Enolbetain in das Oxy-pyridinium-hydroxyd (III) übergeführt, das aber als solches nicht beständig ist und wahrscheinlich nach Isomerisierung zu dem Dihydro-dioxy-pyridin-Derivat (IV) unter Sprengung des Pyridinringes zum Alkalisalz der 5-Phenylimino-penten-(3)-ol-(2)-al-(1)-4′-sulfonsäure aufgespalten wird (VI).

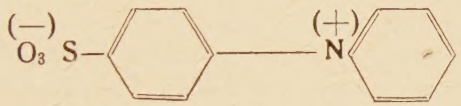
Wenn man das N-Phenyl-β-oxy-p-sulfonsäure-betain in der mesomeren Form (I a) schreibt, so müßte bei der Aufspaltung das Alkalisalz der 5-Phenylimino-penten-(3)-ol-(4)-al-(1)-4′-sulfonsäure entstanden sein (VIII). Welcher der beiden isomeren Stoffe [(VI) oder (VIII)] nun bei der Aufspaltung entstanden ist, konnte nicht entschieden werden. Für die Formel (VI) scheint die größere reduzierende Wirkung auf eine alkalische Silberlösung zu sprechen, wenn man diese mit der des später zu erörternden des entsprechenden Aufspaltungsprodukt des N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betains vergleicht. Es besteht außerdem noch die Möglichkeit, daß das erhaltene Produkt in der tautomeren Enolform wie der unsubstituierte Glutaconaldehyd reagiert, also als ein Dialkalisalz [(V) bzw. (VII] vorliegt.

Das ist bei Gegenwart starker Alkalilauge auch der Fall. Man erhält bei der Aufspaltung mit starker konz. Natronlauge Produkte, deren Natriumgehalt ungefähr auf ein Dinatriumsalz stimmt; aber es tritt sehr leicht Hydrolyse ein, wobei die Enol- in die Dialdehyd-Form [(VI) bzw. (VIII)] übergeht. Dieser Übergang ist von einem Farbwechsel von blau nach rot über violett begleitet. Die blaue Farbe kommt sicherlich dem Dinatriumsalz zu, während das weniger farbtiefe rote Produkt eine Dialdehydform ist.

Wegen der Beständigkeit der Enolform nur in stark alkalischer Lösung gelang es auch nicht, das Dialkalisalz in einwandfrei reiner Form zu isolieren. Das Monoalkalisalz (und zwar das Monokaliumsalz der Aldehydform) ließ sich dagegen in reiner Form aus schwach saurer Lösung herstellen.

Im Monokaliumsalz ließ sich die Aldehydgruppe durch fast augenblickliche Reduktion ammoniakalischer Silberlösung nachweisen. Dagegen gelang es nicht, funktionelle Derivate, weder solche der Aldehyd noch der Hydroxylgruppe, in freier Form zu gewinnen. Auch der Ringschluß, der wieder zur Sulfonsäure des N-Phenyl-β-oxy-pyridiniums führt, konnte nicht durchgeführt werden. Das steht im Gegensatz zum Verhalten des Aufspaltungsproduktes des Dinitrophenyl-pyridiniumchlorids, das leicht wieder in diese Verbindung überzuführen ist.

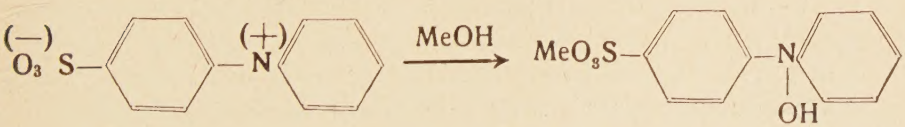
Die relativ große Beständigkeit des Pyridinringes im N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-p-sulfonsäure-betain erschien in Hinblick auf die leichte Spaltbarkeit des Dinitrophenylpyridiniumchlorids etwas unerwartet. Es wurde daher auch das im Pyridinkern hydroxylfreie N - Phenyl - pyridinium - p - sulfonsäure - betain (IX)



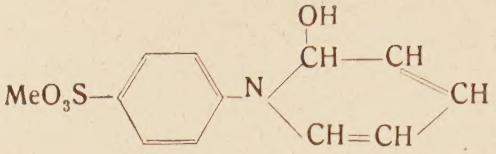
(IX)

auf sein Verhalten gegenüber Laugen untersucht.

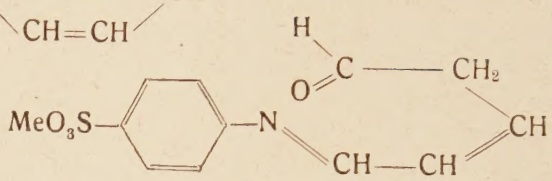
Das N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäurebetain wurde in entsprechender Weise wie das N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-p-sulfonsäure-betain durch Sulfonierung von N-Phenyl-pyridiniumsalz mit rauchender Schwefelsäure gewonnen. Bei seiner Behandlung mit Alkalilauge findet aber im Gegensatz zum Verhalten des hydroxylhaltigen Sulfonsäurebetains schon bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Lauge Aufspaltung statt. Das hierbei nach dem Schema:



(X)



(XI)



(XII)

entstehende Produkt ist auch aus alkalischer Lösung nur als ein Monoalkalisalz der 5-Phenylimino-penten-(3)-al-(1)-4′-sulfonsäure (XII) zu erhalten. Auch in Gegenwart stärkerer Alkalilauge zeigt dieses Kaliumsalz keine Farbevertiefung, die auf das Auftreten einer entsprechenden Enolform hindeuten könnte.

Bei der Umsetzung mit Lauge bildet sich hier nicht wie beim N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-p-sulfonsäure-betain (I) zunächst ein Monoalkalisalz der unaufgespaltenen Verbindung, das das Salz der p-Sulfonsäure des N-Phenyl-pyridiniumhydroxyd (X) sein müßte; vielmehr spaltet sich letzteres nach Isomerisierung zum Oxy-dihydroderivat (XI) sogleich zum Alkalisalz der 5-Phenylimino-penten-(3)-al-(1)-4′-sulfonsäure (XII).

Die Unmöglichkeit der Salzbildung der Sulfonsäuregruppe im N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betain wurde auf folgendem Wege nachgewiesen. Gibt man die berechnete Menge n-Soda-Lösung zum Sulfonsäurebetain, so beobachtet man keine Kohlensäureentwicklung und das p_H der Sodalösung bleibt unverändert. Auch löst sich das Sulfonsäurebetain in der Sodalösung nur nach Maßgabe seiner Wasserlöslichkeit. Eine hydrolytische Sprengung des Pyridinringes trat mit Sodalösung nicht ein.

Anders verhält sich dagegen das N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-p-sulfonsäure-betain. Dieses wird durch Zugabe der berechneten Menge n-Sodalösung unter Lösung genau neutralisiert, wie die Messung des gefundenen p_H (6,9) angibt.

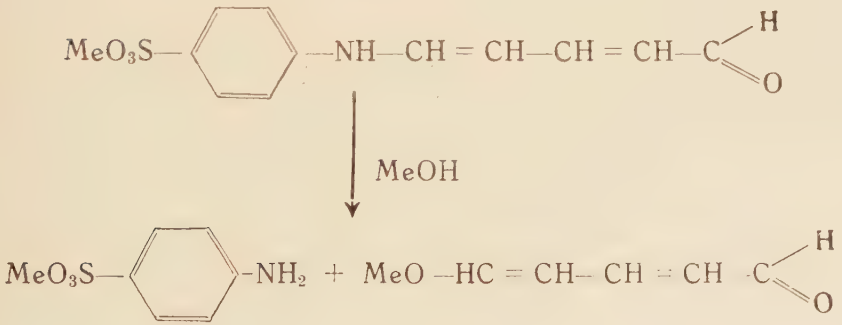
Die Ursache des verschiedenen Verhaltens der beiden Substanzen liegt darin, daß wir im N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-

sulfonsäurebetain noch eine phenolische Hydroxylgruppe haben, die bei der Salzbildung des Sulfonsäurerestes nun den quartären Stickstoff des Pyridinringes absättigen kann, eine Möglichkeit, die bei der hydroxylfreien Verbindung fehlt.

Das Alkalisalz der 5-Phenylimino-penten-(3)-al-(1)-4′-sulfonsäure (XII) zeigt ähnliche Eigenschaften wie die hydroxylierte Verbindung (VI) bzw. (VIII). Die Aldehydgruppe ließ sich durch Reduktion ammoniakalischer Silberlösung nachweisen.

Derivate, Abkömmlinge der Aldehydgruppe, konnten auch hier nicht hergestellt werden. Der Ringschluß in saurer Lösung zum N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäurebetain gelang ebenfalls nicht. Dagegen konnte mit überschüssiger Alkalilauge eine weitere Spaltung bewirkt werden.

Während das Alkalisalz der 5-Phenylimino-penten-(3)-ol-(4)-al-(1)-4′-sulfonsäure [(V) bzw. (VII)] auch in sehr starker Lauge und in der Wärme nur die Enolform bildet, erleidet das Alkalisalz der 5-Phenylimino-penten-(3)-al-(1)-4′-sulfonsäure (XIV) mit mäßig konz. Alkalilauge schon bei gelindem Erwärmen eine weitere Spaltung an der Azomethinbindung und geht dabei nach dem Schema:



in Sulfanilsäure und in das Alkalisalz des Enol-glutaconaldehydes über. Letzteres wurde durch seine Derivate: Dianil-hydrochlorid und Benzoylverbindung, charakterisiert. Dagegen gelang es

nicht, die Sulfanilsäure in reiner Form zu isolieren. Vermutlich kondensiert sie sich mit dem Glutaconaldehyd unter Verharzung, wofür auch die verhältnismäßig geringe Ausbeute an isoliertem Glutaconaldehyd-enolat spricht.

Das Verhalten der Sulfonsäurebetaine des N-Phenyl-β-oxy-pyridiniums und des N-Phenyl-pyridiniums gegenüber Alkalilauge zeigt, wie oben beschrieben, daß die im Pyridinkern hydroxylierte Verbindung viel beständiger als die hydroxylfreie ist.

Einführung der Hydroxylgruppe in den Pyridinkern erhöht also die Beständigkeit quartärer Pyridinderivate, wie das noch am Beispiel der unsulfonierten N-Phenyl-β-oxy-pyridinium- und N-Phenyl-pyridiniumsalze gezeigt werden soll.

Zunächst wurde aber wegen der größeren Reaktionsfähigkeit des N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betains gegenüber Alkalilaugen dieses Sulfonsäurebetain auf sein Verhalten gegen solche hydrolysierenden Mitteln untersucht, die das Dinitrophenyl-pyridinium-chlorid in Dinitrophenol und Pyridin zu spalten vermögen. Doch zeigte die Behandlung mit Wasser, selbst im Bombenrohr bei 180°, keine Anzeichen einer Spaltung. Die Verbindung wurde unverändert wiedererhalten. Auch Erhitzen mit Ammoniakwasser im Bombenrohr führte nicht zum gewünschten Ziel.

Es wurden schließlich noch das nicht sulfonierte N-Phenyl-pyridinium-chlorid und das N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid in der gleichen Weise wie die entsprechenden Sulfonsäurebetaine untersucht. Mit nichtalkalischen hydrolysierenden Mitteln, wie z. B. überhitztem Wasser oder Alkalinitrit, war bei beiden Verbindungen, ähnlich wie bei den Sulfonsäure-betainen, keine hydrolytische Abspaltung des Pyridinringes zu erreichen.

Es wurde dann noch die Umsetzung mit Alkalilauge studiert. Hierbei wurde gefunden, daß das N-Phenyl-pyridinium-chlorid, ähnlich wie die entsprechende sulfonierte Verbindung, unter Ringsprengung des Pyridinringes sich aufspalten läßt, während das N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid gegen Laugen indifferent ist. Die Spaltstücke des N-Phenyl-pyridinium-chlorids wurden

in der alkalischen Lösung mit Hilfe von salzsaurem Anilin als Glutaconaldehyddianil-chlorhydrat nachgewiesen.

Vergleicht man nun abschließend das N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid mit dem aus ihm entstehenden Sulfonsäure-betain, so muß festgestellt werden, daß die Einführung der Sulfonsäuregruppe in den Phenylkern doch im Sinne einer starken Belastung des Pyridinringes wirkt, wie aus der leichten Aufspaltbarkeit des N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-p-sulfonsäure-betain mit Alkalilaugen zu schließen ist.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorids.

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Stenhouse (1) dargestellt. Zu einer Lösung von 46 g Anilin und 65 g Anilinchlorhydrat in 400 ccm warmem Alkohol werden 48 g Furfurol, in 400 ccm Alkohol gelöst, zugesetzt. Das Gemisch erstarrt bald zu einem rotvioletten, dicken Kristallbrei des Oxyglutaconaldehyd-diphenylimin-chlorhydrats. Nach dem Erkalten werden die Kristalle durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und mit wenig Alkohol gewaschen. Das so erhaltene Oxyglutaconaldehyd-diphenylimin-chlorhydrat wird dann nach Zincke und Mühlhausen (3) in alkoholischer Lösung so lange gekocht, bis die Rotfärbung der Lösung vollständig verschwunden ist und einer schmutzig braunen Platz gemacht hat. Es wird zur Trockne eingedampft, das zurückgebliebene harzige Produkt mit heißem Wasser ausgezogen, filtriert, der Auszug mit Tierkohle gekocht, und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, das N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid, wird schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt: 210—212° (unkorr.).

Darstellung des N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-nitrats.

23 g Anilin und 39 g salpetersaures Anilin werden in 200 ccm Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 24 g Furfurol in 200 ccm Alkohol umgesetzt. Das nach einiger Zeit auskristallisierte salpetersaure Oxyglutaconaldehyd-diphenylimin wird abgetrennt und in alkoholischer Lösung so lange am Rückfluß gekocht, bis die violette Farbe in eine schmutzig braune übergegangen ist. Man behandelt weiter wie beim Oxyglutaconaldehyd-diphenylimin-chlorhydrat, doch nimmt man hier den schließlich erhaltenen Rückstand mit Alkohol auf und dampft erst weitgehend ein. Das N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-nitrat scheidet sich in kleinen farblosen Kristallnadeln vom Schmelzpunkt 126—127° (unkorr.) aus.

N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-bisulfat.

Lediglich dieses Salz wurde erhalten bei der Umsetzung von 5 g N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid mit 2,37 g konz. Schwefelsäure durch 4stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad. Chlorwasserstoff wurde dann nicht mehr entwickelt. Es wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle geklärt, eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Kristalle, die in der Trockenpistole bei 100° getrocknet, den Schmelzpunkt 145—147° (unkorr.) aufweisen.

0,1306 g Sbst. 0,1162 g $BaSO_4$

$C_{11}H_{10}ON\,HSO_4$ (269,1). Ber. S 11,92 Gef. S 12,29.

N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-perchlorat.

N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-perchlorat fällt aus den wässerigen Lösungen der N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-salze beim Versetzen mit wässeriger Überchlorsäure (d 1,12) sofort in feinen langen Nadeln aus, die aus überchlorsäurehaltigem Wasser umkristallisiert werden. Schmelzpunkt: 167—168° (unkorr.).

5,653 mg Sbst. 0,249 ccm N (15° 756 mm)

$C_{11}H_{10}N\,ClO_4$ (271,5). Ber. N 5,16 Gef. N 5,19

Oxyglutaconaldehyd-di-m-tolylimin-hydrochlorid.

Diese Verbindung wird durch Vermischen einer Lösung von 12 g m-Toluidin und 9 g m-Toluidin-hydrochlorid in 150 ccm Alkohol und einer Lösung von 8 g Furfurol in 150 ccm Alkohol hergestellt und aus Alkohol umkristallisiert. Rotviolette Nädelchen vom Schmelzpunkt 167—167,5° (unkorr.).

6,543 mg Sbst. 0,4733 ccm N (15° 749 mm)

7,043 mg Sbst. 3,033 mg AgCl

$C_{19}H_{21}ONCl$ (328,6). Ber. N 8,52 Cl 10,79

Gef. 8,57 10,65

m-Tolyl-β-oxy-pyridinium-chlorid.

Die alkoholische Lösung des Oxyglutaconaldehyd-di-m-tolylimin-chlorhydrats wird so lange gekocht, bis ihre ursprüngliche rote Farbe in eine schmutzig braune übergegangen ist.

Man dampft darauf den größten Teil des Alkohols weg, macht die Lösung sodaalkalisch, äthert sie mehrmals zur Entfernung des abgespaltenen Toluidins aus, säuert mit Salzsäure an und dampft ein. Es bleibt eine gelbbraune, zähflüssige Masse zurück, die langsam in langgestreckten Kristallen kristallisiert. Die so erhaltene rohe Substanz wird aus Wasser umkristallisiert oder aus einer Lösung in Aceton durch absoluten Äther umgefällt. In Alkohol ist die Substanz leicht löslich. Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt sie auch nach Trocknung bei 100° bei 95 -96,5° (unkorr.), während bei Umfällung aus Aceton mit Äther eine bei 105° schmelzende Substanz erhalten wird.

Zur Analyse wurde die bei 95 -96,5° schmelzende Substanz verwandt.

5,976 mg Sbst. 0,3234 ccm N (23° 753 mm)
4,852 mg Sbst. 3,119 mg AgCl
$C_{12}H_{12}ONCl$ (221,5). Ber. N 6,32 Cl 16,01
Gef. 6,18 15,90.

m-Tolyl-β-oxy-pyridinium-perchlorat.

Dieses Salz fällt aus einer wässerigen Lösung des m-Tolyl-β-oxy-pyridinium-chlorids beim Hinzufügen von Überchlorsäure (d 1,12) als weißer käsiger Niederschlag. Aus überchlorsäurehaltigem Wasser umkristallisiert, feines farbloses Kristallpulver vom Schmelzpunkt 99—101° (unkorr.).

4,182 mg Sbst. 0,1666 ccm N (15° 755 mm)
$C_{12}H_{12}ON\ ClO_4$ (285,5). Ber. N 4,90 Gef. N. 4,69.

N-Phenyl-pyridinium-chlorid.

Dieses Salz wurde nach Zincke (4) über das aus 2,4-Dinitrophenyl-pyridinium-chlorid und Anilin gewonnene Glutaconaldehyd-dianil-chlorhydrat in üblicher Weise durch Kochen der salzsauren alkoholischen Lösung erhalten und über das Quecksilberdoppelsalz in reiner Form isoliert.

N-Phenyl-pyridinium-perchlorat.

Zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von N-Phenyl-pyridinium-chlorid fügt man so lange Überchlorsäure (d 1,12)

hinzu, bis noch eine Fällung entsteht. Der so erhaltene weiße Niederschlag wird abgesaugt, aus heißem Wasser umkristallisiert und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt: 220—222°.

2,672 mg Sbst. 0,127 ccm N (16° 738 mm)
5,822 mg Sbst. 3,199 mg AgCl
$C_{11}H_{10}ON\,ClO_4$ (255,5). Ber. N 5,48 Cl 13,88
Gef. 5,49 13,59.

Versuche zur Nitrierung von N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-nitrat.

Versuch 1: 0,8 g (1 Mol.) N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-nitrat werden mit 1,70 g (5 Mol) 65%iger Salpetersäure versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand besteht aus einer schwarzen, größtenteils verharzten Masse, die auch in der Wärme in Wasser wenig löslich ist. Gibt man zum wässerigen Auszug etwas Natronlauge, so kann ein an Isonitril stark erinnernder Geruch wahrgenommen werden. Dampft man den wässerigen Auszug zur Trockne ein und gibt dann Lauge zu, so entsteht ein roter Niederschlag der in mehr Lauge löslich ist. Da die Menge des Trockenrückstandes aber verschwindend gering war, so wurde der Versuch nicht weiter verfolgt.

Versuch 2: 1 g (1 Mol.) N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid wird mit 4,15 g (5 Mol.) verdünnter Salpetersäure (32,5 %ig) auf dem Wasserbad eingedampft, wobei eine ziemlich starke Stickoxydentwicklung stattfindet. Der verharzte, dunkelbraune Rückstand ist in heißem Wasser nur wenig mit dunkler Farbe löslich.

Versuch 3: 0,5 g (1 Mol.) N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-nitrat läßt man bei gewöhnlicher Temperatur mit wenig überschüssiger rauchender Salpetersäure 24 Stunden lang stehen und gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, wobei sich ein weißer Niederschlag ausscheidet, der sich aber beim Einengen auf dem Wasserbad wieder auflöst. Beim Einengen auf 1/4 des ursprünglichen Volumens kristallisiert nach Stehenlassen auf Eis ein kleiner Teil. Die Kristalle werden auf Ton getrocknet und zeigen dann den Schmelzpunkt 118 119°, bestehen also aus dem ursprünglichen N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-nitrat.

Versuch 4: 0,5 g N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-nitrat wer-

den im Ölbad auf 130° erhitzt. Es tritt sofort Schmelzen ein, begleitet von einer Entwicklung roter Gase (Stickoxyde). Als Rückstand bleibt eine schwarzbraune Masse, die in Alkohol aufgenommen, eingedampft, wieder in Wasser aufgenommen und abermals eingedampft wird. Man wiederholt die Operation, wobei die wässerige Lösung noch mit Tierkohle geklärt wird. Der Rückstand wird aus wenig Alkohol umkristallisiert. Man erhält eine geringe Menge farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 123 124°, d. h. das ursprüngliche N-Phenyl-β-oxy-pyridiniumnitrat wird zum Teil zurückgewonnen.

In der gleichen Weise mit dem gleichen Ergebnis verläuft auch ein bei 140° ausgeführter Versuch.

Versuch 5: 1 g (1 Mol.) N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-nitrat wird in ein Gemisch von 0,83 g (2 Mol.) konz. Salpetersäure und 1,32 g konz. Schwefelsäure (3 Mol.) eingetragen und über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Die Reaktionsflüssigkeit wird auf Eis gegossen, wobei eine weiße Substanz ausfällt, die nach wiederholtem Umkristallisieren sich als das ursprüngliche N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-nitrat (Schmp. 119 bis 120°) erwies.

N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-p-sulfonsäure-betain. (I)

9 g N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid werden mit 18 g rauchender Schwefelsäure (mit einem SO_3-Gehalt von 50 %) etwa 8 Stunden lang auf eine Temperatur von 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten auf Eis gegossen, wobei sich langsam eine graue Substanz abschneidet. Diese wird aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Beim Erkalten schießt die Substanz in zu dichten Büscheln vereinigten, farblosen, langen Kristallnadeln an. Ausbeute 10 g d. s. 85 % der Theorie. Auf Ton kurze Zeit an der Luft getrocknet, ist die Substanz wasserfrei. Löst man sie aber in verdünnter Natronlauge, worin sie leicht löslich ist, und fällt sie dann mit verdünnter Schwefelsäure wieder aus, so enthält sie nach kurzem Trocknen auf Ton an der Luft 1 Mol. Kristallwasser.

Das Sulfonsäure-betain ist in kaltem wenig, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. In Alkohol und Chloroform ist sie auch in der Wärme unlöslich. Die Substanz besitzt keinen

Schmelzpunkt. Beim Erhitzen auf 280° tritt langsam Dunkelfärbung ein, und bei 390° verkohlt sie, ohne zuvor zu schmelzen.

Zur Analyse wurde die bei 100° getrocknete Substanz verwandt.

0,3201 g Sbst.: 0,0224 g H_2O (Trockenverlust).
$C_{11}H_9H_1NS$ — 1 H_2O · Ber. H_2O 6,69 · Gef. H_2O 6,99.
0,1313 g Sbst.: 0,2534 g CO_2, 0,0467 g H_2O.
0,1069 g Sbst.: 5,30 ccm N (21° 748 mm (20°)).
0,2162 g Sbst.: 0,2024 g $BaSO_4$.
$C_{11}H_9O_4NS$ (251). Ber. C 52,59, H 3,98, N 5,57, S 12,77.
Gef. C 52,64, H 3,98, N 5,62, S 12,80.

Statt rauchender Schwefelsäure kann zur Sulfonierung des N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorids auch Chlorsulfonsäure angewandt werden. 3 g (1 Mol.) N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid werden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben mit 1,50 g (1,1 Mol.) Chlorsulfonsäure etwa 4 Stunden lang auf 145° erhitzt. Der Rückflußkühler ist dabei durch ein $CaCl_2$-Rohr verschlossen. Beim Erkalten wird das Reaktionsgemisch fest. Es wird in heißem Wasser gelöst. Nach einigen Stunden wird abgesaugt und das erhaltene Produkt aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die so gewonnene Substanz verhält sich hinsichtlich Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften genau wie die durch Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure hergestellte.

m-Tolyl-β-oxy-pyridinium-p-sulfonsäure-betain.

3 g m-Tolyl-β-oxy-pyridinium-chlorid werden mit 6 g rauchender Schwefelsäure (mit einem SO_3-Gehalt von 50 %) etwa 7 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten auf Eis gegossen, wobei sich beim Stehen ein schwarzbraunes Pulver ausscheidet. Dieses wird in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle geklärt, filtriert und stark eingedampft. Beim Erkalten kristallisiert das m-Tolyl-β-oxy-pyridinium-p-sulfonsäure-betain in farblosen Nädelchen aus. Die Ausbeute beträgt 1 bis 1,5 g d. s. 28 bis 42 % der Theorie. Die Substanz ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol nur zum Teil, in Äther unlöslich. Sie besitzt keinen Schmelz-

punkt. Beim Erhitzen bis auf 290° färbt sie sich langsam dunkelbraun bis schwarz, ohne jedoch zu schmelzen.

0,1483 g Sbst.: 0,2942 g CO_2, 0,0575 g H_2O.
0,1162 g Sbst.: 5,35 ccm N (21° 751 mm).
0,1476 g Sbst.: 0,1304 g $BaSO_4$.
$C_{12}H_{11}O_4NS$ (265). Ber. C 54,34, H 4,18, N 5,28, S 12,10.
Gef. C 54,10, H 4,31, N 5,20, S 12,13.

Versuch zur Sulfonierung von p-Tolyl-β-oxy-pyridinium-chlorid.

Das zum Versuch benötigte p-Tolyl-β-oxy-pyridiniumchlorid wird nach der Vorschrift von Zincke und Mühlhausen (3) aus dem aus 12 g p-Toluidin-hydrochlorid und 9 g p-Toluidin in 150 ccm Alkohol und 8 g Furfurol in 150 ccm Alkohol gewonnenen Oxyglutaconaldehyd-di-p-tolylimin-hydrochlorid durch Kochenlassen in essigsaurer Lösung hergestellt. 2 g hiervon werden mit 1,2 g frisch destillierter Chlorsulfonsäure im mit Rückflußkühler und $CaCl_2$-Rohr versehenen Schliffkolben während 3½ Stunden auf 140—145° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in warmem Wasser gelöst, die Lösung filtriert, mit Tierkohle kurz aufgekocht und eingedampft. Der Rückstand besteht aus langen, gelben Kristallnadeln, die über Natriumhydroxyd und Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Nach dem Trocknen besitzen sie eine weiße, etwas gelbstichige Farbe; sie sind in Wasser leicht, in Äther unlöslich. Es handelt sich bei dieser Substanz nicht um ein Sulfonsäure-betain, sondern nur um das Bisulfat des p-Tolyl-β-oxy-pyridiniums.

14,110 mg Sbst.: 11,310 mg $BaSO_4$.
$C_{12}H_{11}ON\,HSO_4$ (282). Ber. S 11,37. Gef. S 11,01.

Na-Salz
des N-Phenyl-β-oxy-pyridiniums-p-sulfonsäure-betains. (II)

1 g (1 Mol.) N - Phenyl - β - oxy - pyridinium - p - sulfonsäurebetain wird in Wasser gelöst und mit einer Natriumalkoholat-Lösung, die man durch Auflösen von 0,1 g (1,1 Mol.) Natrium in Alkohol bereitet hat, versetzt. Man dampft die Lösung zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf und dampft die alkoholische Lösung unter 3- bis 4-maliger Erneuerung des Alkohols ein, wodurch vollkommene Entfernung

des Wassers erreicht wird. Man löst den gelben Rückstand nochmals in absolutem Alkohol, filtriert vom mitgebildeten Natriumcarbonat und dampft dann das Filtrat ein. Der gelblichweiße Rückstand wird, da sehr hygroskopisch, sofort in den Exsiccator gebracht. Durch Umkristallisation aus sehr wenig absolutem Alkohol erhält man die Substanz fast rein weiß. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich bei 200° zu verfärben und wird bei 270° schwarz. Die im Exsiccator über $CaCl_2$ getrocknete Substanz enthält 2 Mol. Kristallwasser, von denen 1 Mol. beim Trocknen in der Pistole bei 78° (Alkohol) abgegeben wird.

0,0833 g Sbst.: 0,005 g H_2O (Trockenverlust).
$C_{11}H_8O_4NSNa + 2\,H_2O$ (309). Ber. H_2O 6,00. Gef. H_2O 5,83.
7,009 mg Sbst.: 0,3038 ccm N (20° 754 mm).
6,381 mg Sbst.: 5,197 mg $BaSO_4$.
7,619 mg Sbst.: 1,810 mg $NaSO_4$.
$C_{11}H_8O_4NSNa + 1\,H_2O$ (291). Ber. N 4,81, S 11,02, Na 7,93.
Gef. N 5,01, S 11,19, Na 7,70.

N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betain. (IX)

1 g N-Phenyl-pyridinium-chlorid wird mit 2 g rauchender Schwefelsäure (mit einem SO_3-Gehalt von 50 %) 6 bis 7 Stunden lang auf 185 190° erhitzt. Man läßt das Reaktionsgemisch erkalten und versetzt es mit einem Überschuß von absolutem Alkohol; beim Reiben der Gefäßwand entsteht ein weißer Niederschlag, der nach einigem Stehen sich vollständig abgesetzt hat. Es wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und in folgender Weise umkristallisiert. Man löst die rohe Substanz in wenig Wasser, worin sie spielend leicht löslich ist, und gibt absoluten Alkohol zu. Dann läßt man, nachdem man die Kristallisation durch Reiben der Gefäßwand eingeleitet hat, ruhig stehen, wobei sich die Substanz langsam in rein weißen Kristallen abscheidet. Sie werden abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, erst auf Ton und dann im Exsiccator getrocknet. Die so erhaltene Verbindung besitzt keinen Schmelzpunkt; bei 230° beginnt sie sich leicht zu verfärben, wird dann bei 300° dunkel und verkohlt schließlich bei 330° nach Sinterung.

Die Ausbeute (0,8 0,9 g) schwankt zwischen 80 und 90 %

der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

4,910 mg Sbst.: 10,050 mg CO_2, 1,690 mg H_2O.
5,764 mg Sbst.: 0,3077 ccm N (20° 757 mm).
0,1584 g Sbst.: 0,1527 g $BaSO_4$.
$C_{11}H_{10}O_3NS$ (236). Ber. C 56,17, H 3,83, N 5,97, S 13,56.
Gef. C 56,11, H 3,87, N 6,19, S 13,55.

Versuch zur Herstellung eines Natriumsalzes des N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betains.

Bei dem Versuche zur Herstellung eines Na-salzes des N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betains wurde beim Umsatz des Betains mit der berechneten Menge einer alkoholischen Natriumalkoholat- oder einer wässerigen Soda-Lösung nicht das gewünschte Na-Salz erhalten. Mit Alkoholat-Lösung trat gleich hydrolytische Aufsprengung des Pyridinringes ein. Soda-Lösung blieb in der Kälte zunächst ohne Einwirkung, und erst beim Erwärmen trat schließlich Rotfärbung ebenfalls unter hydrolytischer Aufsprengung des Pyrindinringes ein.

Um festzustellen, ob es überhaupt zu einer Salzbildung kommt, wurde 1/1000 Mol. des N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betains mit zunächst 0,9 ccm (0,9 Mol.) einer n-Soda-Lösung behandelt. Es entwickelte sich keine Kohlensäure, und die Reaktion blieb alkalisch. Auch bei weiterer Zugabe von 0,09 ccm n-Soda-Lösung trat keine weitere Veränderung ein. Die Substanz hatte sich nicht ganz aufgelöst. Mit dem „Folienkolorimeter nach Wulff" wurde das p_H zu 10,6 gemessen.

Behandelt man in der gleichen Weise 1/1000 Mol. des N-Phenyl-β-oxy-p-sulfonsäure-betains mit 0,9 ccm (0,9 Mol.) n-Soda-Lösung, so trat hier gleich Kohlensäure-Entwicklung ein und die Substanz löst sich bis auf einen kleinen Rest auf. Auf Zugabe von 0,09 ccm n-Soda-Lösung löste sich unter weiterer Kohlensäure-Entwicklung die Substanz völlig auf. Die Reaktion der Lösung war neutral; das gemessene $p_H = 6,9$.

Aufspaltung des N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-p-sulfonsäure-betains zu Alkalisalzen der 5-Phenylimino-penten-(3)-ol-(4)-al-(1)-4′-sulfonsäure.

Natriumenolat des Natriumsalzes der 5-Phenylimino-penten-(3)-ol-(4)-al-(1)-4′-sulfonsäure.

1 g N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-p-sulfonsäure-betain wird mit 6 Mol. einer 40 %igen Natronlauge, die durch Lösen von 1,3 g reinstem Natriumhydroxyd in 2 ccm Wasser hergestellt wird, in einem mit Natronkalkrohr verschlossenen Kölbchen 30 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei tritt Lösung des Betains ein, wobei die Farbe von farblos über gelb, rot, rotviolett in tiefblau übergeht. Das Reaktionsgemisch wird mit absolutem Alkohol versetzt, bis sich eine feste Substanz abzuscheiden beginnt. Nach einigem Stehenlassen wird diese abgesaugt und mit Alkohol so lange nachgewaschen, bis er farblos abläuft. Man erhält ein blaues Kristallpulver, das noch kurze Zeit auf Ton an der Luft getrocknet und in dieser Form analysiert wird.

0,3148 g Sbst.: 0,1382 g Na_2SO_4.

0,2167 g Sbst.: 0,0874 g Na_2SO_4.

0,2063 g Sbst.: 0,0810 g Na_2SO_4.

$C_{11}H_9O_5NSNa$ (313). Ber. Na 14,70.

Gef. Na 14,22; 13,05; 12,72.

Wie aus den Analysen hervorgeht, sind die Natriumwerte schwankend und für ein Enolat etwas gering, was wohl auf eine teilweise Hydrolyse des Enolates zu dem neutralen Natriumsalz der 5-Phenylimino-penten-(3)-ol-(4)-al-(1)-4′-sulfonsäure zurückzuführen ist. Das Enolat ist in Wasser leicht löslich. Mit wenig Wasser bildet sich eine violette Lösung, die beim Verdünnen rot wird. Auf Zusatz von starker Natronlauge wird die Lösung wieder violett, bei hoher Laugenkonzentration blau. Beim Ansäuern wird die wässerige Lösung gelb. Natronalkalische ammo-

niakalische Silberlösung wird bei gelindem Erwärmen zu Metall reduziert.

Behandelt man das Natriumenolat mit Salzsäure, am besten mit rauchender Säure, um das sich ausscheidende NaCl möglichst unlöslich zu machen, so erhält man nach Abfiltrieren des NaCl eine gelblich braune Lösung, die unter Zusatz von Alkohol eingedampft wird. Man erhält dann eine rotbraune, glasig erstarrte Substanz, die in Wasser mit gelbbrauner Farbe, in Essigsäure mit kirschroter Farbe löslich ist. Beim Versetzen der wässerigen Lösung mit starker Natronlauge tritt starke Vertiefung der Farbe und Umschlag über violett nach blau ein. Ammoniakalische Silberlösung wird von der wässerigen Lösung in der Wärme reduziert.

Die Analysen ergaben schwankende Werte. Die Substanz war noch NaCl-haltig. Der Na-Gehalt liegt unterhalb des für ein Mononatriumsalz der Sulfonsäure berechneten Wertes. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch des Natriumsalzes mit der freien Sulfonsäure vor. Versuche zur Reindarstellung der freien Sulfonsäure scheiterten wegen der großen Löslichkeit in Wasser und der Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln.

Kaliumsalz der
5-Phenylimino-penten-(3)-ol-(4)-al-(1)-4′-sulfonsäure.

1 g (1 Mol.) des Sulfonsäurebetains wird mit der Lösung von 2,5 (12 Mol.) Kaliumhydroxyd in 3,75 ccm Wasser (40 %ige Lauge) versetzt und, wie oben beschrieben, unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln, wobei die gleichen Erscheinungen wie bei der Umsetzung mit Natronlauge auftreten, behandelt. Auch die Isolierung des zunächst entstehenden Kaliumenolates geschieht in derselben Weise wie bei der entsprechenden Natriumverbindung. Nachdem das blaue Kaliumenolat kurze Zeit auf Ton getrocknet worden ist, löst man es in wenig Wasser und gibt zu dieser Lösung 50 %ige Essigsäure. Darauf fügt man absoluten Alkohol hinzu, wobei eine dunkelbraune Substanz ausfällt. Sie wird abgesaugt, gut mit Alkohol nachgewaschen und über P_2O_5 getrocknet. In Wasser ist die Substanz mit rotbrauner Farbe leicht löslich. Aus der Lösung fällt sie beim Versetzen mit absolutem Alkohol nicht wieder aus. Beim Versetzen mit konz.

Natronlauge vertieft sich die Farbe und geht bei Zusatz einer genügenden Menge Lauge in ein blaustichiges Violett über. Die anderen Eigenschaften sind die gleichen wie die des vorstehenden Natriumenolates. In organischen Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich. Beim Erhitzen auf 320° tritt Verkohlung ein.

5,089 mg Sbst.: 8,020 mg CO_2, 1,590 mg H_2O.

2,960 mg Sbst.: 0,106 ccm N (25,5° 773 mm).

0,1538 g Sbst.: 0,0433 g K_2SO_4.

$C_{11}H_{10}O_5NSK$ (307,2). Ber. C 43,14, H 3,26, N 4,56, K 12,73.
Gef. C 42,99, H 3,50, N 4,17, K 12,64.

Die Alkalisalze der Verbindung (VI) oder (VIII) reduzieren alkalische Silberlösung. Beim Versuch, in wässeriger Lösung zu benzoylieren, erhielt man keine kristallisierte Verbindung, auch nicht nach Ansäuern. Auch wurde versucht, das Oxim und das Phenylhydrazon darzustellen; jedoch wurden keine kristallisierten Verbindungen erhalten.

Aufspaltung des N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betains (IX) zum Alkalisalz der 5-Phenylimino-penten-(3)-al-(1)-4′-sulfonsäure (XII).

1 g (1 Mol.) N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betain wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit einer methylalkoholischen Lösung von 0,55 g (2,5 Mol.) Kaliumhydroxyd versetzt. Es tritt sofort eine Gelbfärbung auf, die nach einiger Zeit in braun übergeht. Nach mehrstündigem Stehen hat sich eine samtbraunrote Substanz abgeschieden, die auf Ton gebracht, hierauf mit wenig eiskaltem Methanol nachgewaschen und getrocknet wird. Sie ist in Wasser leicht, weniger in Methanol mit braunroter Farbe löslich.

Die wässerige Lösung gibt auf Zusatz von konz. Natronlauge keine Vertiefung ihres Farbtones. Ammoniakalische Silberlösung wird schwieriger als beim Alkalisalz der 5-Phenylimino-penten-(3)-ol-(4)-al-(1)-4′-sulfonsäure erst nach einigem Erwärmen reduziert.

5,306 mg Sbst.: 8,715 mg CO_2, 1,480 mg H_2O.

3,041 ms Sbst.: 0,125 ccm N (22° 773 mm).

0,1571 g Sbst.: 0,1315 g $BaSO_4$.

0,1178 g Sbst.: 0,0346 g K_2SO_4.
$C_{11}H_{10}O_4NSK$ (291,1).
Ber. C 45,35, H 3,46, N 4,81, S 11,00, K 13,43.
Gef. C 44,81, H 3,13, N 4,83, S 11,49, K 13,15.

Aufspaltung des N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betains zum Natriumsalz des enol-Glutaconaldehyds.

0,5 g N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betain werden in einem Reagensglas mit 1,7 ccm einer 10%igen Natronlauge versetzt. Man kühlt in Eis, gibt zum Reaktionsgemisch noch 0,13 g festes Natriumhydroxyd hinzu, erhitzt ganz kurze Zeit über freier Flamme und kühlt sofort in Eis-Kochsalz-Mischung. Nach vielstündigem Stehen scheidet sich das Natriumsalz des enol-Glutaconaldehyds als kristalline schuppige, rotbraune Substanz aus. Es wird auf Ton gebracht und hierauf mit absolutem Alkohol gewaschen. Ausbeute gering und wechselnd.

Etwa 15 mg des Natrium-Salzes werden in wenig Wasser gelöst und mit (etwas weniger als der berechneten Menge) Benzoylchlorid benzoyliert. Der ausgefallene geringe Niederschlag von δ-Benzoyloxy-α, γ-butadien-α-aldehyd wird aus Petroläther umkristallisiert, wobei man ihn in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 116 117,5° erhält, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Auch in der Mischprobe mit einem anders hergestellten Präparat (6) bleibt der Schmelzpunkt des δ-Benzoyloxy-α, γ-butadien-α-aldehyds unverändert.

Versuche einer hydrolytischen Spaltung des N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-p-sulfonsäure-betains.

Versuch 1: Je 1,5 g Sulfonsäurebetain werden mit 10 ccm Wasser etwa 6 Stunden im Bombenrohr auf 125° bzw. 180° erhitzt. Die tiefdunkel gefärbte Reaktionsflüssigkeit wird mit Tierkohle geklärt und eingedampft. Man nimmt den Rückstand in 40%iger Natronlauge auf, säuert mit konz. Salzsäure an, dampft wieder zur Trockne ein und extrahiert mit Chloroform. Nach Verdampfen des Chloroforms bleibt nur eine sehr kleine Menge einer brauner kamillenartig riechenden Substanz zurück, die aber mit $FeCl_3$ nicht die Reaktion (Rotfärbung) des β-Oxy-pyridins gibt.

Versuch 2. 2 g Sulfonsäure-betain wurden mit 30 ccm einer 10 %igen Ammoniumacetatlösung im Bombenrohr auf 110 120° 6 Stunden lang erhitzt. Durch Klärung der dunklen Reaktionsflüssigkeit mit Tierkohle und Eindampfen erhielt man das unveränderte Sulfonsäurebetain zurück. Dasselbe Ergebnis erhielt man beim Erhitzen einer gleichen Reaktionsmischung auf 130–140°.

Versuch 3. 3 g Sulfonsäure-betain wurden 6 Stunden lang mit 10 ccm 25 %igem Ammoniakwasser im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Aus der mit Tierkohle behandelten Reaktionsflüssigkeit wurde durch Eindampfen die ursprüngliche Substanz wiedererhalten.

Versuch 4. 1 g Sulfonsäure-betain wurde in heißem Wasser gelöst, mit 20 ccm 24 %iger Salzsäure und granuliertem Zink versetzt. Man ließ etwa 3 Stunden stehen. Durch Eindampfen der Lösung erhält man einen braunen Rückstand. Man behandelt ihn mit wenig Wasser und 3 ccm 3 n-Natronlauge 30 Minuten am Rückfluß auf dem Wasserbad, filtriert vom gebildeten Zinkhydroxyd ab, und leitet in die Lösung während einer Stunde einen lebhaften CO_2-Strom ein. Durch Ausschütteln mit Äther und Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man eine geringe Menge eines braunen Rückstandes, der mit $FeCl_3$ keine Rotfärbung zeigt.

Versuche einer hydrolytischen Spaltung des N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betains.

Versuch 1. 0,5 g N-Phenyl-pyridinium-p-sulfonsäure-betain werden mit 10 ccm Wasser im Bombenrohr auf 180° 8 Stunden lang erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand auf Ton getrocknet. Er erwies sich als unverändertes Sulfonsäure-betain.

Versuch 2. 0,5 g Sulfonsäure-betain werden mit 5 ccm einer 25 %igen Ammoniaklösung 8 Stunden lang auf 140° im Bombenrohr erhitzt. Man dampft die Reaktionsflüssigkeit ein und nimmt den braunen Rückstand mit wenig Wasser auf. Mit Natronlauge versetzt, trat kein Geruch nach Pyridin auf.

Versuche einer hydrolytischen Aufspaltung an N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid und N-Phenyl-pyridinium-chlorid.

Versuch 1. 0,5 g N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid wurden 10 Stunden lang mit 20 ccm Wasser auf 160—190° im Bombenrohr erhitzt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde stark eingedampft und mit einer wässerigen Lösung von Überchlorsäure versetzt. Die ausgefallenen Kristalle vom Schmelzpunkt 167° bis 168° erwiesen sich als N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-perchlorat.

Versuch 2. 0,5 g N-Phenyl-pyridinium-chlorid wurden unter denselben Bedingungen wie das N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid im Bombenrohr behandelt. Man erhielt die ursprüngliche Substanz zurück, die als Perchlorat identifiziert wurde.

Versuch 3. 1 g N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid wurde in einigen ccm Wasser gelöst, mit etwa 1 g Natriumnitrit versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Hierbei trat kein Phenolgeruch als Zeichen einer hydrolytischen Abspaltung des Phenylkernes auf, auch nicht nach Versetzen der Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge, wobei nur ein isonitrilartiger Geruch wahrgenommen wurde.

Versuch 4. Der in der gleichen Weise mit N-Phenyl-pyridinium-chlorid und Natriumnitrit ausgeführte Versuch ergab ebenfalls kein positives Ergebnis. Beim Versetzen der Reaktionsflüssigkeit mit Natronlauge konnte kein Pyridingeruch wahrgenommen werden.

Versuch 5. Man löste 0,5 g N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-chlorid in wenig Wasser, gab einige Tropfen Anilin zu, versetzte mit einer Lösung von 0,242 g Natriumhydroxyd in 0,97 ccm Wasser und säuerte mit konz. Salzsäure an. Verfärbung der Lösung oder Ausfallen eines Niederschlags wurden nicht beobachtet. Dagegen konnte mit Überchlorsäure N-Phenyl-β-oxy-pyridinium-perchlorat ausgeschieden werden.

Versuch 6. Zu 0,25 g N-Phenyl-pyridinium-chlorid, in wenig Wasser gelöst, wurden einige Tropfen Anilin und 20%ige Natronlauge (0,104 g Natriumhydroxyd in 0,416 g Wasser gelöst)

zugegeben. Nach kräftigem Schütteln wurde mit überschüssiger konz. Salzsäure versetzt, worauf ein roter Niederschlag ausfiel. Dieser wurde auf Ton getrocknet und aus einem Gemisch von Alkohol mit einigen Tropfen Salzsäure umkristallisiert. Rotviolette Nadeln, die den Schmelzpunkt 176° des Glutaconaldehyd-dianil-hydrochlorids $C_{17}H_{16}N_2 + 4\ H_2O$ (7) zeigten.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin angefertigt.

Herrn Professor Dr. Paul Baumgarten, von dem ich die Anregung zu dieser Arbeit erhalten habe, spreche ich für die wertvolle Förderung meinen herzlichsten Dank aus.

Schrifttum.

1. Stenhouse: Lieb. Ann. 156, 200.
2. Schiff: Lieb. Ann. 201, 355 (1880) und 239, 349 (1887).
3. Zincke und Mühlhausen: B. 38, 3824.
4. Zincke: Lieb. Ann. 333, 296 (1904).
5. Vorländer: B. 52, 263, (1919) und B. 58, 1893 (1925).
6. Baumgarten: B. 57, 1625 (1924).
7. Baumgarten: B. 65, 1641 (1932).

Lebenslauf.

Ich, Guglielmo Restelli, wurde am 2. Dezember 1912 in Mailand (Italien) als Sohn des Baumeisters Vittorio Restelli und seiner Ehefrau Costanza geb. Pontiggia geboren.

Nach dem Besuch der „Elementarschule" und des „Ginnasio Torquato Tasso" in Varese bestand ich im Jahre 1927 die Zulassungsprüfung zum „Liceo", den ich bis zum Jahre 1928 besuchte.

Im Herbst 1928 trat ich in das „Flores College" in Valletta (Malta) ein, und im Oktober 1930 bestand ich die Zulassungsprüfung der Universität Malta.

Auf Grund einer Ergänzungsprüfung beim „Deutsches Institut für Ausländer", Berlin, wurde ich ab Sommersemester 1932 als vollimmatrikulierter Student zum Studium der Chemie zugelassen.

Ich legte im Wintersemester 1935-36 das erste und im Sommersemester 1938 das zweite Verbandsexamen ab. Seitdem arbeitete ich an meiner Doktorarbeit im Chemischen Institut der Universität Berlin.